

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030072085 A
(43)Date of publication of application: 13.09.2003

(21)Application number: 1020020011646
(22)Date of filing: 05.03.2002

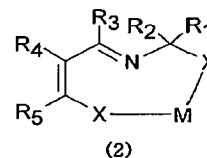
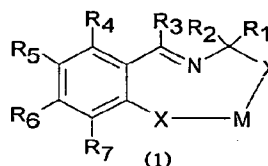
(71)Applicant: LG CHEM. LTD.
(72)Inventor: CHRISTOPH, JANIAK
JUN, SEONG HO
KIM, HEON
KIM, WON GUK
LASSAHN, PAULG.
LIM, TAE SEON
OH, JAE SEUNG
YOON, SEONG CHEOL

(51)Int. Cl. C08F 4 /60

(54) LATE TRANSITION METAL CATALYST HAVING $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-X}$ LIGAND AND METHOD FOR PREPARING CYCLIC OLEFIN POLYMERS USING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: A late transition metal catalyst having $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-X}$ ligand is provided to produce a cyclic olefin polymer having a low dielectric constant and hygroscopic property, a high glass transition temperature, excellent stability against heat and oxidation, excellent chemical resistance, toughness, metal adhesion and optical properties. CONSTITUTION: The late transition metal catalyst having $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-X}$ ligand for preparing a cyclic olefin polymer is represented by the chemical formula 1 or 2, wherein each of R1 to R7 is independently or simultaneously hydrogen; C1-C20 linear or branched alkyl, alkoxy, alkoxysilyl, alkylperoxy, alkylcarbonyloxy, aryloxy, aryloxysilyl, alkenyl or vinyl; C5-C12 cycloalkyl non-substituted or substituted by a hydrocarbon; C6-C40 aryl non-substituted or substituted by a hydrocarbon; C7-C15 aralkyl non-substituted or substituted by a hydrocarbon; C3-C20 alkynyl; or a halogen, in which R1-R7 may be bonded each other selectively to form a C2-C10 alkylidene group, a C4-C12 saturated or unsaturated cyclic group or a C6-C17 aromatic group; X is O, S, NR or PR in which R is a C1-C20 alkyl; and M is a metal selected from the metals of group VIII in the periodic table.



copyright KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20050407)
Notification date of refusal decision (00000000)
Final disposal of an application (application)
Date of final disposal of an application (00000000)
Patent registration number ()
Date of registration (00000000)
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)
Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C08F 4/60

(11) 공개번호
(43) 공개일자

특2003-0072085
2003년09월13일

(21) 출원번호	10-2002-0011646
(22) 출원일자	2002년03월05일
(71) 출원인	주식회사 엘지화학 대한민국 150-010 서울특별시 영등포구 여의도동 20
(72) 발명자	야니아크크리스토프 독일 INSTITUTFURANORGANISCHEUNDANALYTISCHECHEMIE,UNIVERSITATFREIBURG,ALBERSTR,21,79104FREIBURG,GERMANY 라싸안파울게 독일 INSTITUTFURANORGANISCHEUNDANALYTISCHECHEMIE,UNIVERSITATFREIBURG,ALBERSTR,21,79104FREIBURG,GERMANY 전성호 대한민국 305-340 대전광역시유성구도룡동LG사택8동505호 김원국 대한민국 441-480 경기도수원시권선구당수동인정아파트101동103호 윤성철 대한민국 305-340 대전광역시유성구도룡동386-42LG사원아파트3동502호 임태선 대한민국 305-340 대전광역시유성구도룡동LG화학사택3동410호 김현 대한민국 305-340 대전광역시유성구도룡동LG화학사원아파트2동308호 오재승 대한민국 305-340 대전광역시유성구도룡동타운하우스7동101호
(74) 대리인	유미특허법인
(77) 심사청구	없음
(54) 출원명	[N, X] 배위자를 갖는 후전이 금속 촉매 및 이를 이용한고리형 올레핀 중합체의 제조방법

요약

본 발명은 고리형 올레핀 중합체 제조용 후전이 금속 촉매 및 이를 이용한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것으로, 특히 전자주개(electron-donating)인 N, X 원자를 포함하는 살렌형태의 리간드가 배위된 VIII 족 금속 화합물을 포함하는 고리형 올레핀 중합체 제조용 후전이 금속 촉매 및 이를 이용한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 전자주개(electron-donating)인 N, X 원자를 포함하는 살렌형태의 리간드가 배위된 VIII 족 금속 화합물을 올레핀 중합체 제조에 촉매로 적용하여 메틸알루미늄옥산(MAO) 혹은 보레인/알킬알루미늄 조촉매를 함유하는 촉매시스템으로 고중합 활성을 보이는 촉매활성종을 제조할 수 있어 높은 수율로 광학 및 전자재료에 적용될 수 있는 고리형 올레핀 중합체를 제공할 수 있다.

색인어

노보넨계, VIII-족 금속, 고리형 올레핀 공중합체, 살렌

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

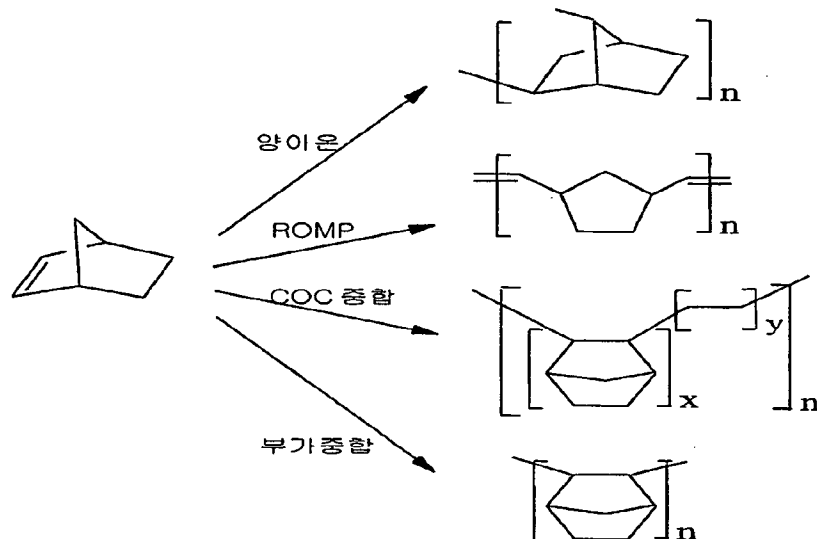
본 발명은 [N, X] 배위자를 갖는 후전이 금속 촉매 및 이를 이용한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전자 주개 인 질소와 산소 원자를 포함하는 실린드릭 리간드가 배위된 VIII-족 금속촉매 및 이를 이용한 고리형 올레핀 중합체 제조에 관한 것이다.

지금까지 전자재료 산업 분야에서는 실리콘 산화물이나 실리콘 나이트라이드 같은 무기물이 주로 사용되어왔다. 그러나 크기가 작고 효율이 높은 소자에 대한 필요가 증대됨에 따라 고기능성의 신소재에 대한 필요가 증대되고 있다. 이러한 고기능 특성 요건 때문에 유전상수와 흡습성이 낮고, 금속 부착성, 강도, 열 안정성 및 투명도가 우수하며, 높은 유리전이온도($T_g > 250^\circ\text{C}$)를 가지는 폴리머에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 폴리머는 반도체나 TFT-LCD의 절연막, 다중칩 모듈(multichip modules), 집적회로(IC), 전자소재의 봉지재나 평판 디스플레이(flat panel display) 등의 광학용을 위한 저유전 코팅제 혹은 필름으로 사용되어질 수 있다. 현재로는 폴리이미드나 BCB(bis-benzocyclobutenes) 등이 전자 소재용 저유전 물질로 사용되고 있다. 상기 폴리이미드의 경우는 열 및 산화에 대한 안정성, 높은 유리 전이온도, 우수한 기계적 특성 때문에 전자 소재로 사용되어왔다. 그러나 높은 수분흡수율에 기인한 소재의 부식과 유전상수의 증가, 비등방적 전기적 특성, 구리선과의 반응을 줄이기 위한 전처리의 필요성 그리고 금속과의 부착성 등이 문제로 지적되었다.

또한, 고리형 올레핀의 공중합체는 탄화수소의 함량이 높아서 유전상수와 흡습성이 낮은 특성을 가지며 투명성, 내열성, 내약품성, 저 복굴절이 우수하여 CD, DVD 와 같은 정보저장소재, 캐패시터(Capacitor) 필름, 저유전체와 같은 정보전자소재, 저 흡수성 주사기, 방포 포장(Blister Packaging) 과 같은 의료용 소재에 다양하게 응용될 수 있음은, 이미 문헌에 보고되어 있다.

상기 고리형 모노머를 중합하는 방법은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, (1) 양이온 중합(cationic polymerization), (2) 고리열림 복분해 중합(ROMP : ring opening metathesis polymerization), (3) 부가 중합(addition polymerization), 및 (4) 고리형 올레핀 공중합체(COC : cyclic olefin copolymer) 중합과 같이 크게 네 가지 방법이 알려져 있다.

[반응식 1]



상기 양이온 중합방법은 양이온 혹은 라디칼 개시제를 사용하여 노보넨 단량체를 중합하는 방법으로, 이렇게 얻은 대부분의 중합체는 수율이 낮고 분자량이 매우 작은 올리고머이다.

또한, ROMP 중합의 경우 WCl_6 , MoCl_5 와 같이 할로겐 6족 금속과 Et_2AlCl 와 같은 알킬알루미늄 촉매계가 널리 사용되어 왔다. ROMP 중합체는 단량체 반복단위(Repeating Unit) 당 한 개의 이중결합을 포함하고 있다. 이러한 이중결합은 고온에 견딜 수 있는 재료를 만들기 위한 중합체 간 가교(Cross-Linking) 반응에 이용될 수 있는 반면 낮은 열 및 산화 안정성과 색상을 띠게 한다. 결국 ROMP 중합체는 그 자체로 광학용 재료로 사용하기에는 부적합하여 라니-Ni(Raney-Ni), Pd 과 같은 수침 반응 촉매에 의해 이중결합이 제거된 ROMP 중합체로 바뀌어 사용되어 왔다.

또한, 에틸렌과의 공중합을 통한 부가중합의 경우 균일계 바나듐 촉매를 사용하였을 때 촉매의 활성도가 낮고 올리고머의 양이 많이 생기는 문제점이 있다. 지르코늄 계열의 메탈로센(Metallocene) 촉매를 사용하는 경우 분자량 분포가 작으면서도 고분자량의 폴리머가 얻어진다고 보고되었다(Plastic News, Feb. 27, 1995, p.24). 그러나 고리형 모노머의 농도가 높아감에 따라서 활성이 감소되며, 유리전이온도가 낮은 단점($T_g < 240^\circ\text{C}$)을 보인다. 또한 열안정성이 증대되어도 기계적 강도가 약하며, 탄화수소 용매나 할로겐화 탄화수소 용매에 대한 내화학성이 낮은 단점이 있다.

또한 기존의 지글러(Ziegler) (TiCl_4) 촉매에 의한 노보넨 중합의 경우 1,000 g/mol 이하의 낮은 분자량을 가지는 PNB 가 얻어지고, 메탈로센 촉매에 의해 얻어진 PNB 의 경우 분자량은 높지만 고온에서 용융되기 전에 열분해되고 유기용매에 녹지 않는 경향을 보인다.

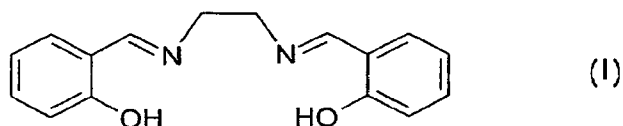
이러한 단점을 보완하고자 Ni, Pd 와 같은 후전이 금속 촉매를 사용하여 테트라클로로에틸렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠과 같은 유기용매에 녹일 수 있고 100,000 g/mol 이상의 높은 분자량을 가지며 300°C 이상의 T_g 를 가지는 PNB 를 얻은 바 있다. 게이로드(Gaylord) 는 $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{Cl}_2]_2$ 촉매를 사용한 노보넨 중합을 보고하였다(Gaylord, N.G.; Deshpande, A.B.; Mandal, B.M.; Martan, M. J. Macromol. Sci.-Chem. 1977, A11(5), 1053-1070). 그리고, 카르복실기와 같은 관능기를 가진 노보넨 유도체 중합을 위한 Pd 촉매계가 Sen, Risse, Goodall 등에 의해 개발되었다. Sen 의 경우 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \cdot 43\text{-allylPd}(\text{SbF}_6)$

)]를 사용하여 다양한 기능기를 갖는 엔도(endo)-노보넨 모노머를 중합하였다 (Risse, W. et al. *Macromolecules* 1996, 29, 2755-2763). 그 외 Goodall 은 [(1,5-COD)Pd(Me)(Cl)]를 1 당량의 $\text{Na}^+ [3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$

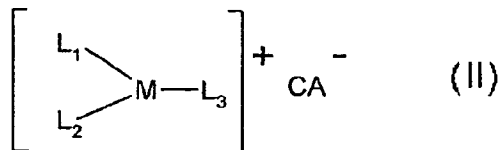
및 PPh_3 와 in-situ 반응시켜 용매와 단량체가 배워진 양이온형 촉매 $[(1,5\text{-COD})\text{Pd}(\text{Me})(\text{L})]^+ [3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$

를 합성하였다 (Goodall, B. L. et al. *Metcon '97: "Polymers In Transition" June 4-5, 1997*). 이러한 Ni, Pd 촉매는 지글러(Ziegler) 촉매 혹은 메탈로센 촉매에 비해 금속부착율도로 사용될 수 있는 기능이 도입된 노보넨 중합체 제조에 유리하다.

지금까지 IV-VIII-족 금속을 사용하는 다양한 살렌(salen)-착화합물이 개발되어왔고, 이는 올레핀 에폭시화(olefin epoxidation), 사이클로프로판화(cyclopropanation), 아지리딘화(aziridination), 황화 산화(sulfide oxidation), 디엘스-알더(Diels-Alder) 반응, C-H 활성화(activation), 에폭사이드의 비대칭 고리열림 반응(asymmetric ring-opening of epoxide) 등의 반응 촉매로서 사용되어왔다. 상기 착화합물의 살렌(Salen) 리간드는 금속주변의 고정된 평면 배위환경 (rigid, planar coordination environment)을 제공할 수 있는 4-배위 쉬프 염기(shiff base)로 알려져 있다 (일반식 (I)).



중합 용액내의 활성 촉매종은 하기 일반식 (II)와 같은 이온성의 촉매이며, 여기서 CA는 양이온과 약하게 결합된 카운터 음이온(counter anion)이고, M은 금속 이온이며, L은 π -전자쌍을 가진 유기 리간드이다.



이러한 살렌 형태의 리간드는 전자주개인 N, O 원자들에 의해 양이온형 중심금속을 안정화시키고, 올레핀 모노머의 배위환경을 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 고리형 올레핀 중합체 제조를 사용될 수 있는 살렌 형태의 리간드가 배워진 VIII-족 금속 촉매 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

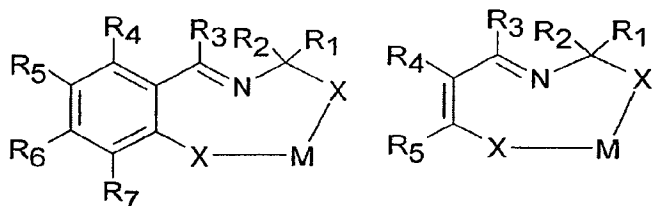
본 발명의 다른 목적은 유전상수 및 흡습성이 낮고, 유리전이 온도가 높으며, 열 및 산화 안정성이 우수하고, 내화학성이 우수하고 질기며(toughness), 금속 접착성 및 광학적 특성이 우수한 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여,

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 고리형 올레핀 중합체 제조용 후전이 금속 촉매를 제공한다.

[화학식 1]○○○○○[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2의 식에서,

$R_1 \sim R_7$ 는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 사이클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아릴알킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알킬(alkynyl), 또는 할로겐이고; 이때 $R_1 \sim R_7$ 는 서로 선택적으로 연결되어 탄소수 2 내지 10의 알킬리덴 그룹, 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 사이클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며;

X는 O, S, NR, PR 이고(여기에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기);

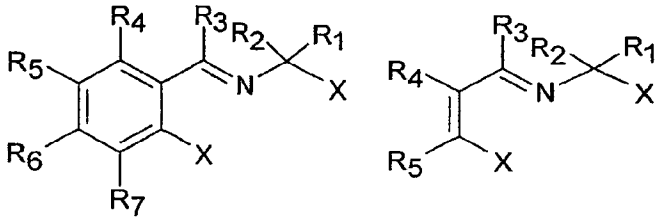
M은 VIII-족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이다.

또한 본 발명은 고리형 올레핀 중합체 제조용 후전이 금속 촉매의 제조방법에 있어서,

a) 에탄올 용매하에 아미노알콜과 알데하이드 화합물을 환류 교반시켜 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 살렌 리간드를 제조하는 단계;
및

b) 상기 살렌 리간드를 VIII-족 금속 수화물과 반응시켜 [N, X] 배위자를 갖는 살렌리간드가 배워된 금속화합물을 제조하는 단계를 포함하는 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 고리형 올레핀 중합체 제조용 후전이 금속 촉매의 제조방법을 제공한다.

[화학식 3]○○○○○[화학식 4]



상기 화학식 3 및 4의 식에서,

$R_1 \sim R_7$ 는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 사이클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알킬닐(alkynyl), 또는 할로겐이고; 이때 $R_1 \sim R_7$ 는 서로 선택적으로 연결되어 탄소수 2 내지 10의 알킬리덴 그룹, 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 사이클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며;

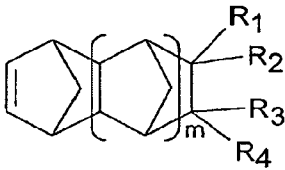
X는 O, S, NR, PR 이고(여기에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기);

M은 VIII-족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이다.

또한, 본 발명은 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 있어서,

하기 화학식 5로 표시되는 노보넨계 화합물을 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 후전이 금속을 함유하는 촉매계하에서 중합시키는 단계를 포함하는 고리형 올레핀 중합체의 제조방법을 제공한다.

[화학식 5]



상기 화학식 5의 식에서,

m은 0 내지 4의 정수이고,

$R_1 \sim R_4$ 는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 사이클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알킬닐(alkynyl), 또는 할로겐이고; 이때, R_1 및 R_2 , 또는 R_3 및 R_4 가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R_1 또는 R_2 가 R_3 및 R_4 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 사이클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있다.

또한 본 발명은 고리형 모노머의 부가 중합체 (addition polymer) 또는 고리형 모노머와 비고리형 올레핀 모노머의 공중합체의 제조방법에 있어서,

a) 상기 화학식 5로 표시되는 노보넨계 화합물; 및

b) 에틸렌 또는 프로필렌 모노머

를 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 후전이 금속을 함유하는 촉매계하에서 공중합시키는 단계를 포함하는 공중합체의 제조방법을 제공한다.

본 발명에서 상기 조촉매는 선택적으로 메틸알루미늄옥산(MAO), 보레인(borane)/알킬알루미늄 또는 보레이트(borate)/알킬알루미늄 조촉매를 사용할 수 있다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 새로운 후전이 금속촉매로 전자주개(electron-donating)인 질소와

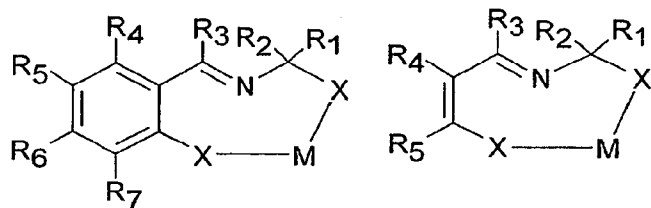
X원자(바람직하게, 산소원자)를 포함하는 살렌형태의 리간드가 배워된 VIII-족 금속촉매, 이를 이용한 상기 화학식 5의 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 중합체, 및 고리형 모노머의 부가 중합체(addition polymerization) 또는 고리형 모노머와 비고리형 올레핀 모노머의 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 상기한 후전이 금속 및 조촉매를 함유하는 촉매계를 사용함으로써 고중합 활성을 나타내는 촉매 활성종을 제조할 수 있어 유전상수 및 흡습성이 낮고, 유리전이 온도가 높으며, 열 및 산화 안정성이 우수하고, 내화학적성이 우수하고 질기며(toughness), 금속 접착성 및 광학적 특성이 우수한 고리형 올레핀 공중합체를 높은 수율로 제조할 수 있다.

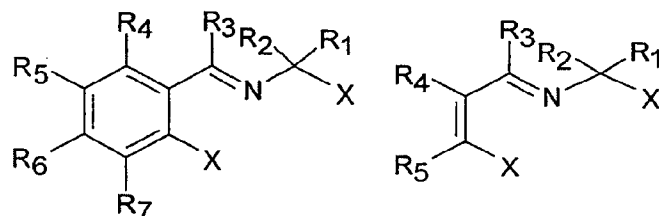
본 발명의 살렌형태의 리간드가 배워된 VIII-족 금속화합물을 그 제조방법에 의거하여 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 아미노알콜 화합물을 알데히드 화합물을 에탄올 용매하에서 환류 교반시켜 하기 화학식 3 또는 화학식 4의 살렌 리간드를 제조한다. 그런 다음, 상기 살렌 리간드를 VIII-족 금속 수화물과 반응시켜 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 [N, X] 배위자를 갖는 살렌리간드가 배워된 금속 화합물을 제조한다.

[화학식 1] ○○○○[화학식 2]



[화학식 3] ○○○○[화학식 4]

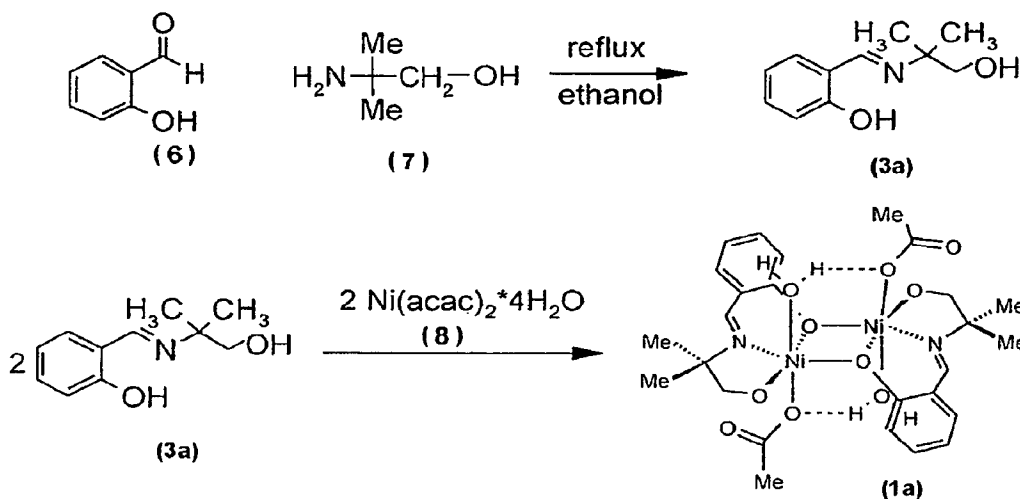


상기 식에서, R₁ ~ R₇ 는 각각 상기에서 정의한 바와 같다.

또한, 본 발명은 그 외 금속화합물로 살렌 리간드가 배워된 다이머(dimer), 또는 트라이머(trimer) 형태의 금속화합물을 포함할 수 있다.

본 발명의 살렌형태의 리간드가 배워된 VIII-족 금속화합물의 제조방법을 그 일례를 들어 설명하면 하기 반응식 2와 같다.

[반응식 2]



상기 반응식 2에서 보는 바와 같이, 본 발명은 화학식 6의 살리실알데히드를 화학식 7의 2-아미노-2-메틸-1-프로판올과 에탄올 용매하에 가열 환류시켜 화학식 3a의 살렌 리간드를 합성하고, 이 리간드를 화학식 8의 Ni(acac)₂ · 4H₂O 과 반응시켜 화학식 1a의 살렌리간드가 배워된 금속 화합물을 합성할 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 후전이 금속촉매를 이용하여 상기 화학식 5로 표시되는 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 공중합체와, 고리형 모노머의 부가 중합체(addition polymerization) 또는 고리형 모노머와 비고리형 올레핀 모노머의 공중합체를 제공한다. 이를 그 제조방법에 의거하여 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

본 발명에서 고리형 올레핀 중합체의 제조에 사용하는 촉매시스템은 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 살렌형태의 리간드가 배워진 VIII-족 금속 화합물을 포함하며, 이때 상기 촉매시스템은 조촉매를 더욱 포함하여 촉매활성종을 이루게 된다. 상기 조촉매는 메틸알루미늄옥산(MAO), 보레인(즉, $B(C_6F_5)_3$)/알킬알루미늄, 또는 보레이트(즉, $Ph_3CB(C_6F_5)_4$)/알킬알루미늄을 사용할 수 있다.

또한, 고리형 모노머의 부가 중합체 (addition polymer) 또는 고리형 모노머와 비고리형 올레핀 모노머의 공중합체를 제조하는 경우, 상기 화학식 5로 표시되는 고리형 모노머와 에틸렌 또는 프로필렌 모노머를 상기한 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 후전이 금속 및 조촉매를 함유하는 촉매계하에서 공중합시켜 제조할 수 있다.

본 발명의 중합반응이 진행되는 온도는 모두 -100 내지 200 °C가 바람직하며, 보다 바람직하게는 -60 °C 내지 90 °C이고, 더욱 바람직하게는 -10 내지 80 °C가 좋다. 이때 중합 용매는 끓는점이 중합온도보다 높은 용매를 선택하는 것이 바람직하며, 예를 들면 톨루엔을 들 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1

[[N, O] 배워 니켈 화합물 합성]

냉각기와 진공 어댑터(adaptor)가 달린 250 mL 3구 플라스크에 살리실알데하이드 1.22 g (10 mmol, $Mw(C_7H_6O_2)=122.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 과 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 0.89 g (10 mmol, $Mw(C_4H_{11}NO)=89.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)을 넣었다. 상온에서 에탄올 30 mL를 넣으면 용액의 색깔이 노란색으로 변하였다. 노란색 용액을 78 °C에서 30분 동안 끓인후 식혔다. 반응 후 $Ni(acac)_2 \cdot 4H_2O$ 2.45 g (10 mmol, $Mw(C_4H_{14}$

$O_8Ni)=248.84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)를 넣고 60 °C에서 30분 동안 교반하였다. 이때 용액의 색깔이 녹색으로 변하고 이 용액을 3일 동안 놔두면 녹색 결정 3.52 g ($Ni(acac)_2 \cdot 4H_2O$ 를 기준한 수율 94%, 4.71 mmol, $Mw(C_{30}H_{48}N_2O_{12}Ni)=748.10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

)인 화합물을 얻었다.

실시예 2-1

(Ni/MAO 촉매에 의한 노보넨 중합체의 합성)

50 mL 쉐렌크(Shlenk) 플라스크에 노보넨 1.00 g (10.6 mmol)과 메틸알루미늄옥산(MAO) 0.7 mL (1.06 mmol) 및 톨루엔 10 mL를 넣었다. 1 분 동안 교반한 후 상온에서 CH_2Cl_2 4 mL에 녹인 상기 실시예 1의 살렌니켈 화합물 3.6 mg(0.0048 mmol)을 투입하였다. 10초 동안 반응한 후 에탄올-염산 용액 (에탄올:HCl=10:1)을 투입하여 흰색의 중합체를 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수하고, 사이클로헥산에 다시 녹인 후 에탄올에서 재 침전시키고 다시 유리깔때기로 회수하고 회수된 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 4 시간 동안 건조하여 노보넨 중합체 0.71 g을 얻었다.

실시예 2-2 내지 2-7

(노보넨 중합체의 합성)

상기 실시예 2-1과 같은 방법으로 실시하되, 하기 표 1과 같이 조건을 달리하여 중합체를 얻었다.

[표 1]

Ni/MAO 촉매에 의한 노보넨 중합

		촉매양		전체부피	중합시간	수율		촉매활성
		[mg]	[mmol]	[mL]	[min]	[g]	[%]	[$\text{kg}_{\text{polymer}}/\text{mol}_N \cdot \text{h}$]
실 시 예	2-2	3.6	0.0048	10.0	1/6	0.6396	64.0	2.4×10^4
	2-3	3.6	0.0048	10.0	1/6	0.7053	70.5	2.6×10^4
	2-4	3.6	0.0048	10.0	1/6	0.0866	68.7	2.6×10^4
	2-5	3.6	0.0048	10.0	1/6	0.6732	67.3	2.5×10^4
	2-6	3.6	0.0048	10.0	1/6	0.6885	68.9	2.6×10^4
	2-7	3.6	0.0048	10.0	60	-	-	-

실시예 3-1 내지 3-6

(Ni/ $B(C_6F_5)_3$ /TEA 촉매에 의한 노보넨 중합체의 합성)

100 mL 쉐렌크 플라스크에 노보넨 2.8 g (30.1 mmol) 과 톨루엔 10 mL를 넣었다. CH_2Cl_2 10 mL에 녹인 살렌니켈 화합물 22.5 mg(0.03 mmol)과 트리메틸알루미늄 0.3 mL (1.0 M in n-hexane)을 투입하였다. 1 분 동안 교반한 후 상온에서 톨루엔 14 mL에 녹인 $B(C_6F_5)_3$ 0.14 g (0.27 mmol)을 투입하여 중합반응을 진행하였다. 1 분 동안 반응한 후 에탄올-염산 용액 (에탄올:염산=10:1)을 투입하여 흰색의 중합체를 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수하고, 사이클로헥산에 다시 녹인 후 에탄올에서 재 침전시키고 다시 유리깔때기로 회수하고 회수된 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 4 시간 동안 건조하여 노보넨 중합체를 얻었다.

[표 2]

Ni/ $B(C_6F_5)_3$ /TEA 촉매에 의한 노보넨 중합

	Ni:B:Al	전체부피	중합시간	수율		촉매활성
	몰비	[mL]	[min]	[g]	[%]	[$\text{kg}_{\text{polymer}}/\text{mol}_N \cdot \text{h}$]

실 시 예	3-1	1:9:0	40.0	1	0.4852	17.1	9.7×10
	3-2	1:9:10	40.0	1	1.2826	45.3	2.6×10^2
	3-3	1:9:0	40.0	1	0.6853	24.2	1.4×10^1
	3-4	1:9:10	40.0	1	1.0547	37.2	2.1×10^2
	3-5	1:9:0	40.0	1	0.5511	19.4	1.1×10^2
	3-6	1:0:10	40.0	60	-	-	-

발명의 효과

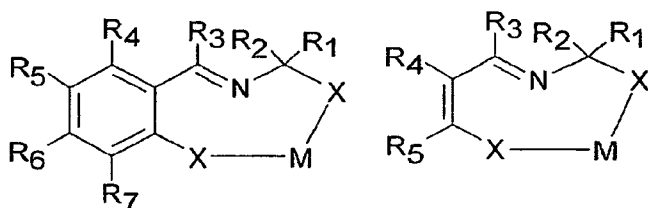
이상과 같이, 본 발명은 전자주개(electron-donating)인 N, O 원자를 포함하는 살렌형태의 리간드가 배워진 VIII 족 금속 화합물을 올레핀 중합체 제조에 촉매로 적용하여 메틸알루미늄산(MAO) 혹은 보레인/알킬알루미늄 조촉매를 함유하는 촉매시스템으로 고중합 활성을 보이는 촉매활성 증을 제조할 수 있어 높은 수율로 광학 및 전자재료에 적용될 수 있는 고리형 올레핀 중합체를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 고리형 올레핀 중합체 제조용 후전이 금속 촉매:

[화학식 1]○○○○[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2의 식에서,

$R_1 \sim R_7$ 는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 사이클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl), 또는 할로겐이고; 이때 $R_1 \sim R_7$ 는 서로 선택적으로 연결되어 탄소수 2 내지 10의 알킬리덴 그룹, 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 사이클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며;

X는 O, S, NR, PR 이고(여기에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기);

M은 VIII-족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이다.

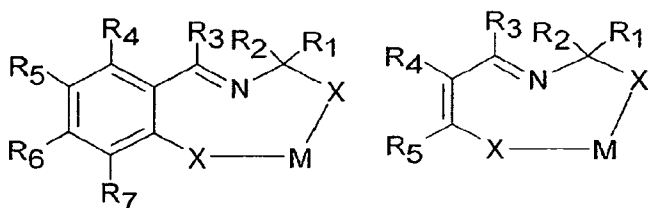
청구항 2.

고리형 올레핀 중합체 제조용 후전이 금속 촉매의 제조방법에 있어서,

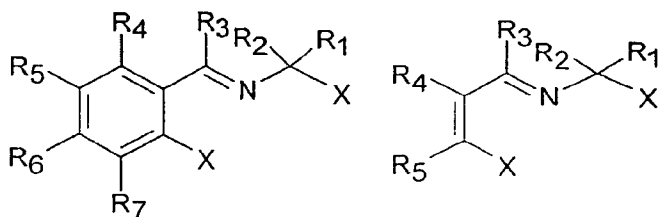
a) 에탄올 용매하에 아미노알콜과 알데하이드 화합물을 환류 교반시켜 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 살렌 리간드를 제조하는 단계;

b) 상기 살렌 리간드를 VIII-족 금속 수화물과 반응시켜 [N, X] 배위자를 갖는 살렌리간드가 배워진 금속화합물을 제조하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 고리형 올레핀 중합체 제조용 후전이 금속 촉매의 제조방법;

[화학식 1]○○○○[화학식 2]



[화학식 3]○○○○[화학식 4]



상기 화학식 1, 2, 3 및 4의 식에서,

$R_1 \sim R_7$ 는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬퍼옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 사이클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl), 또는 할로겐이고; 이때 $R_1 \sim R_7$ 는 서로 선택적으로 연결되어 탄소수 2 내지 10의 알킬리덴 그룹, 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 사이클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며;

X는 O, S, NR, PR 이고(여기에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기);

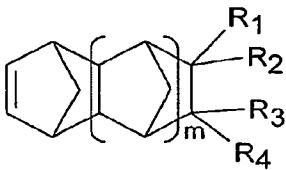
M은 VIII-족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이다.

청구항 3.

고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 있어서,

하기 화학식 5로 표시되는 노보넨계 화합물을 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 후전이 금속을 함유하는 촉매계하에서 중합시키는 단계를 포함하는 고리형 올레핀 중합체의 제조방법;

[화학식 5]

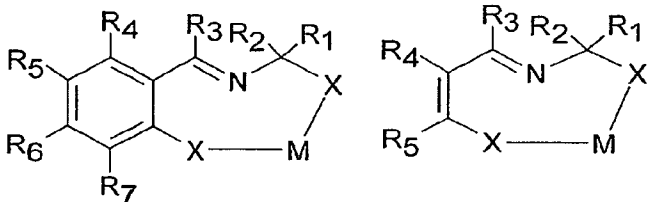


상기 화학식 5의 식에서,

m은 0 내지 4의 정수이고,

$R_1 \sim R_4$ 는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬퍼옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 사이클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl), 또는 할로겐이고; 이때, R_1 및 R_2 , 또는 R_3 및 R_4 가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R_1 또는 R_2 가 R_3 및 R_4 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 사이클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며,

[화학식 1]○○○○○[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2의 식에서,

$R_1 \sim R_7$ 는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬퍼옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 사이클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl), 또는 할로겐이고; 이때 $R_1 \sim R_7$ 는 서로 선택적으로 연결되어 탄소수 2 내지 10의 알킬리덴 그룹, 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 사이클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며;

X는 O, S, NR, PR 이고(여기에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기);

M은 VIII-족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이다.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 촉매계는 메틸알루미늄옥산(MAO), 보레인/알킬알루미늄, 또는 보레이트/알킬알루미늄 조촉매를 더욱 포함하는 고리형 올레핀 중합체의 제조방법.

청구항 5.

고리형 모노머의 부가 중합체 (addition polymer) 또는 고리형 모노머와 비고리형 올레핀 모노머 공중합체의 제조방법에 있어서,

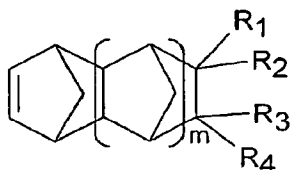
a) 하기 화학식 5로 표시되는 노보넨계 화합물; 및

b) 에틸렌 또는 프로필렌 모노머

를 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 후전이 금속을 함유하는 촉매계하에서 공중합시키는 단계

를 포함하는 공중합체의 제조방법:

[화학식 5]

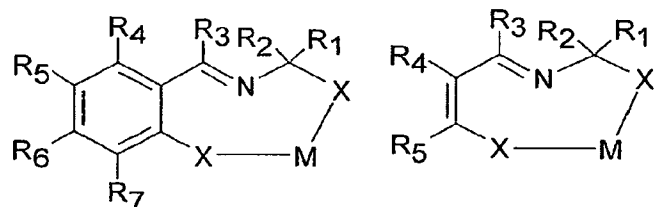


상기 식에서,

m은 0 내지 4의 정수이고,

R₁ ~ R₄ 는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬퍼옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl), 또는 할로겐이고; 이때, R₁ 및 R₂, 또는 R₃ 및 R₄ 가 서로 연결되어 탄소수 2 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R₁ 또는 R₂ 가 R₃ 및 R₄ 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 사이클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며,

[화학식 1]○○○○○[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2의 식에서,

R₁ ~ R₇ 는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬퍼옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 사이클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl), 또는 할로겐이고; 이때 R₁ ~ R₇ 는 서로 선택적으로 연결되어 탄소수 2 내지 10의 알킬리덴 그룹, 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 사이클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며;

X는 O, S, NR, PR 이고(여기에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기);

M은 VIII-족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이다.